



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월01일

(11) 등록번호 10-2538575

(24) 등록일자 2023년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01) C23F 3/04 (2006.01)
H01L 21/321 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
C09K 3/1463 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7013245

(22) 출원일자(국제) 2015년10월21일

심사청구일자 2020년10월21일

(85) 번역문제출일자 2017년05월17일

(65) 공개번호 10-2017-0076719

(43) 공개일자 2017년07월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/056749

(87) 국제공개번호 WO 2016/065060

국제공개일자 2016년04월28일

(30) 우선권주장

62/066,484 2014년10월21일 미국(US)

62/197,992 2015년07월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030092605 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자

씨엘씨 머티리얼즈 엘엘씨

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870

(72) 발명자

크래프트, 스티븐

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션

울프, 앤드류

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

심사관 : 유밀

(54) 발명의 명칭 코발트 연마 가속화제

(57) 요약

본 발명은 (a) 연마 입자, (b) 화학식 $NR^1R^2R^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시헥테로사이클; 헥테로시클릴알킬- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 헥테로사이클; 알킬치환된 헥테로사이클; 치환된-알킬치환된 헥테로사이클; N-아미도알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제 (accelerator), (c) 코발트 부식 억제제, (d) 금속을 산화시키는 산화제, 및 (e) 물을 포함하는 화학적 기계적 연마 조성물을 제공하며, 여기서 연마 조성물은 약 3 내지 약 8.5의 pH를 갖는다. 본 발명은 기재를 본 발명의 화학적 기계적 연마 조성물로 화학적으로 기계적으로 연마하는 방법을 추가로 제공한다. 전형적으로, 기제는 코발트를 함유한다.

(52) CPC특허분류

C23F 11/10 (2013.01)

C23F 3/04 (2013.01)

H01L 21/3212 (2013.01)

(72) 발명자

카터, 필립 더블유.

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션

헤이즈, 크리스틴

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션

페트로, 벤자민

미국 60504 일리노이주 오로라 노쓰 코몬스 드라이
브 870 캐보트 마이크로일렉트로닉스 코포레이션

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100015289 A

WO2014109929 A1

KR1020090087268 A

KR1020130129997 A

KR1020130016200 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

화학적 기계적 연마 조성물로서,

- (a) 연마 입자,
 - (b) 화학식 $NR^1R^2R^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시헤테로사이클; 헤테로시클릴알킬- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 헤테로사이클; 알킬치환된 헤테로사이클; 치환된-알킬치환된 헤테로사이클; N-아미도알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제(accelerator),
 - (c) 음이온성 헤드기(anionic head group) 및 C_8 - C_{14} 지방족 테일기(aliphatic tail group)를 포함하는 코발트 부식 억제제,
 - (d) 코발트를 산화시키는 산화제, 및
 - (e) 물
- 을 포함하며, 3 내지 8.5의 pH를 갖는 화학적 기계적 연마 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.1중량% 내지 2중량%의 연마 입자를 포함하는 연마 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 코발트 촉진제가 이미노디아세트산, 피콜린산, 디피콜린산, 비신, [(2-아미노-2-옥소에틸)아미노]아세트산, 라이신, 이미다졸, 히스티딘, 2-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 및 그들의 조합으로부터 선택되는 연마 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 코발트 촉진제가 5 mM 내지 100 mM의 농도로 연마 조성물 중에 존재하는 연마 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 코발트 부식 억제제가 화학식 $RCON(CH_3)COOH$ 를 갖고, 여기서 R은 C_8 - C_{13} 지방족 기인 연마 조성물.

청구항 6

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 10 ppm 내지 1000 ppm의 코발트 부식 억제제를 포함하는 연마 조성물.

청구항 7

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산화제가 과산화수소인 연마 조성물.

청구항 8

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 7 내지 8의 pH를 갖는 연마 조성물.

청구항 9

기재를 화학적으로 기계적으로 연마하는 방법으로서,

(i) 기재를 연마 패드, 및

(a) 연마 입자,

(b) 화학식 $NR^1R^2R^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시헤테로사이클; 헤테로시클릴알킬- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 헤테로사이클; 알킬치환된 헤테로사이클; 치환된-알킬치환된 헤테로사이클; N-아미도알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제,

(c) 음이온성 헤드기 및 C_8 - C_{14} 지방족 테일기를 포함하는 코발트 부식 억제제,

(d) 코발트를 산화시키는 산화제, 및

(e) 물을 포함하며, 3 내지 8.5의 pH를 갖는 화학적 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계,

(ii) 연마 패드 및 화학적 기계적 연마 조성물을 기재에 대해서 움직이는 단계, 및

(iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계를 포함하는, 기재를 화학적으로 기계적으로 연마하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 연마 조성물이 0.1중량% 내지 2중량%의 연마 입자를 포함하는 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 코발트 촉진제가 이미노디아세트산, 피콜린산, 디피콜린산, 비신, [(2-아미노-2-옥소에틸)아미노]아세트산, 라이신, 이미다졸, 히스티딘, 2-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 및 그들의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서, 코발트 촉진제가 5 mM 내지 100 mM의 농도로 연마 조성물 중에 존재하는 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 코발트 부식 억제제가 화학식 $RCON(CH_3)COOH$ 를 갖고, 여기서 R은 C_8 - C_{13} 지방족 기인 방법.

청구항 14

제9항, 제10항 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 연마 조성물이 10 ppm 내지 1000 ppm의 코발트 부식 억제제를 포함하는 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 산화제가 과산화수소인 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 연마 조성물이 7 내지 8의 pH를 갖는 방법.

청구항 17

제9항, 제10항, 제13항, 제15항 및 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 기재가 코발트를 포함하고, 코발트의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 방법.

청구항 18

제9항, 제10항, 제13항, 제15항 및 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 기제가 반도체 장치를 포함하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 특허 출원은 2014년 10월 21일자로 출원된 미국 가출원 제62/066,484호 및 2015년 7월 28일자로 출원된 미국 가출원 제62/197,992호의 이익을 주장하며, 이들은 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 집적 회로 및 다른 전자 장치의 제조 시에, 전도체 재료, 반도체 재료 및 유전체 재료의 다층은 기제 표면 상에 증착되거나 기제 표면으로부터 제거된다. 재료의 층들은 순차적으로 기제 상에 증착되고 기제로부터 제거되기 때문에, 기제의 최상단 표면은 평탄하지 않게 될 수 있어서 평탄화가 요구될 수 있다. 표면의 평탄화, 또는 표면의 "연마"는 재료를 기제의 표면으로부터 제거하여 일반적으로 균일하고 평탄한 표면을 형성하는 공정이다. 평탄화는 바람직하지 않은 표면 지형 및 표면 결함, 예컨대 거친 표면, 덩어리진 재료, 결정 격자 손상, 스크래치 및 오염된 층 또는 재료를 제거하는 데 유용하다. 평탄화는 또한 특징부를 충전하고 후속 금속화 수준 및 가공 수준을 위한 균일한 표면을 제공하기 위해서 사용된 과량의 증착된 재료를 제거함으로써 기제 상에 특징부를 형성하는 데 유용하다.

[0004] 기제 표면의 평탄화 또는 연마를 위한 조성물 및 방법은 관련 기술 분야에 널리 공지되어 있다. 화학적 기계적 평탄화, 또는 화학적 기계적 연마(CMP)는 기제를 평탄화하는 데 사용되는 일반적인 기술이다. CMP는 기제로부터 재료를 선택적으로 제거하기 위해서, CMP 조성물 또는 더 간단하게는 연마 조성물(또한 연마 슬러리라고도 칭함)로서 공지된 화학 조성물을 사용한다. 연마 조성물은 전형적으로 기제의 표면을 연마 조성물로 포화된 연마 패드(예를 들어, 연마 천 또는 연마 디스크)와 접촉시킴으로써 기제에 적용된다. 기제의 연마는 전형적으로 연마 조성물의 화학적 활성화 및/또는 연마 조성물 중에 현탁되거나 연마 패드(예를 들어, 고정된 연마제 연마 패드) 중에 혼입된 연마제의 기계적 활성화에 의해서 추가로 도움을 받는다.

[0005] 발전된 집적 회로 장치에 통합하기 위한 금속으로서 코발트가 드러나고 있다. 코발트의 효과적인 통합은 높은 제거율, 양호한 평탄화 효율, 낮은 파임(dishing) 및 침식(erosion) 및 낮은 결함을 갖는 CMP 방법을 요구할 것이다. pH 9.5 이상에서, 코발트는 불용성인 부동태화 산화물-수산화물 코팅을 형성한다. 그러한 pH 미만에서, 코발트는 물과 쉽게 반응하여 가용성인 수화된 Co(II) 종을 형성한다. 미국 특허 출원 공개 제2014/0243250 A1 호에는 pH 9.0 이상에서 적당한 코발트 제거율을 나타내는 연마 조성물이 개시되어 있지만, 그것은 높은 입자 적재량 및 높은 하향 압력(downforce pressure)을 요구하는데, 이는 경제적인 관점 및 가공 관점에서 불리하다.

[0006] 따라서, 관련 기술 분야에서 허용 가능한 파임 및 침식 및 낮은 결함을 나타내면서, 높은 코발트 제거율을 제공하는 연마 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 (a) 연마 입자, (b) 화학식 $NR^1R^2R^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시헤테로사이클; 헤테로시클릴알킬- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 헤테로사이클; 알킬치환된 헤테로사이클; 치환된-알킬치환된 헤테로사이클; N-아미도알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제(accelerator), (c) 코발트 부식 억제제, (d) 코발트를 산화시키는 산화제, 및 (e) 물을 포함하는 화학적 기계

적 연마 조성물을 제공하며, 여기서 연마 조성물은 약 3 내지 약 8.5의 pH를 갖는다.

[0008] 본 발명은 또한 (i) 기재를 연마 패드, 및 (a) 연마 입자, (b) 화학식 $NR^1R^2R^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시헥테로사이클; 헥테로시클릴알킬- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 헥테로사이클; 알킬치환된 헥테로사이클; 치환된-알킬치환된 헥테로사이클; N-아미도알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제, (c) 코발트 부식 억제제, (d) 코발트를 산화시키는 산화제, 및 (e) 물을 포함하며, 약 3 내지 약 8.5의 pH를 갖는 화학적 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드 및 화학적 기계적 연마 조성물을 기재에 대해서 움직이는 단계, 및 (iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계를 포함하는, 기재를 화학적으로 기계적으로 연마하는 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명은 (a) 연마 입자, (b) 화학식 $NR^1R^2R^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시헥테로사이클; 헥테로시클릴알킬- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 헥테로사이클; 알킬치환된 헥테로사이클; 치환된-알킬치환된 헥테로사이클; N-아미도알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제, (c) 코발트 부식 억제제, (d) 코발트를 산화시키는 산화제, 및 (e) 물을 포함하거나 그들로 본질적으로 이루어지거나 그들로 이루어진 화학적 기계적 연마 조성물을 제공하며, 여기서 연마 조성물은 약 3 내지 약 8.5의 pH를 갖는다.

[0010] 연마 조성물은 연마제(즉, 1종 이상의 연마제)를 포함한다. 연마제는 입자 형태의 임의의 적합한 연마제 또는 연마제의 조합일 수 있다. 연마제는 임의의 적합한 연마제일 수 있고, 예를 들어, 연마제는 천연 물질이거나 합성 물질일 수 있고, 금속 산화물, 탄화물, 질화물, 카르보런덤(carborundum), 다이아몬드 등을 포함할 수 있다. 연마제는 또한 중합체 입자 또는 코팅된 입자일 수 있다. 연마제는 바람직하게는 금속 산화물을 포함하거나 그것으로 본질적으로 이루어지거나 그것으로 이루어진다. 전형적으로, 금속 산화물은 실리카, 알루미늄(예를 들어, 알파 알루미늄 입자(즉, α -알루미늄), 감마 알루미늄 입자(즉, γ -알루미늄), 델타 알루미늄 입자(즉, δ -알루미늄), 또는 폼드(fumed) 알루미늄 입자), 세리아, 지르코니아, 그들의 코폼드(co-formed) 생성물, 및 그들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 연마 입자는 바람직한 구현예에서 바람직하게는 음이온성이다.

[0011] 바람직하게는, 화학적 기계적 연마 조성물은 실리카 연마제를 포함한다. 실리카는 임의의 적합한 실리카일 수 있고, 예를 들어, 실리카는 습식-공정 실리카 또는 폼드 실리카일 수 있다. 바람직하게는, 실리카는 습식-공정 실리카이다.

[0012] 습식-공정 실리카는 임의의 적합한 습식-공정 실리카일 수 있다. 예를 들어, 습식-공정 실리카는 축합-중합된 실리카일 수 있다. 축합-중합된 실리카 입자는 전형적으로 $Si(OH)_4$ 를 축합시켜서 콜로이드 입자를 형성함으로써 제조되는데, 여기서 콜로이드는 약 1 nm 내지 약 1000 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것으로서 정의된다. 그러한 연마 입자는 미국 특허 제5,230,833호에 따라서 제조될 수 있거나 다양한 구매 가능한 제품, 예컨대 악조-노벨 바인드질(Akzo-Nobel Bindzil) 50/80 제품 및 날코(Nalco) 1050, 1060, 2327, 및 2329 제품뿐만 아니라 듀폰(DuPont), 바이엘(Bayer), 어플라이드 리서치(Applied Research), 니산 케미컬(Nissan Chemical), 푸소(Fuso), 및 클라리언트(Clariant)로부터 입수 가능한 다른 유사한 제품 중 임의의 것으로서 입수될 수 있다.

[0013] 연마 입자는 임의의 적합한 표면 전하를 가질 수 있다. 바람직하게는, 연마 입자는 음이온성 연마 입자이다. "음이온성"이란 연마 입자가 연마 조성물의 pH에서 음성 표면 전하를 갖는 것을 의미한다. 연마 입자는 연마 조성물의 pH에서 그의 본래 상태가 음이온성일 수 있거나, 연마 입자는 관련 기술 분야의 당업자에게 공지된 임의의 방법을 사용하여, 예를 들어 표면 금속 도핑, 예를 들어 알루미늄 이온을 사용한 도핑, 또는 테더링된(tethered) 유기 산, 테더링된 황-기재 산 또는 테더링된 인-기재 산을 사용한 표면 처리에 의해서 연마 조성물의 pH에서 음이온성이 될 수 있다.

[0014] 연마제는 임의의 적합한 평균 입자 크기(즉, 평균 입자 직경)를 가질 수 있다. 연마제는 약 5 nm 이상, 예를 들어, 약 10 nm 이상, 약 15 nm 이상, 약 20 nm 이상, 약 25 nm 이상, 약 30 nm 이상, 약 35 nm 이상, 또는 약 40 nm 이상의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 대안적으로, 또는 추가로, 연마제는 약 150 nm 이하, 예를 들어,

약 140 nm 이하, 약 130 nm 이하, 약 120 nm 이하, 약 110 nm 이하, 또는 약 100 nm 이하의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 따라서, 연마제는 상기 중점 중 임의의 2 개에 의해서 경계가 정해지는 입자 크기 분포의 최대값을 가질 수 있다. 예를 들어, 연마제는 약 5 nm 내지 약 150 nm, 약 10 nm 내지 약 140 nm, 약 15 nm 내지 약 130 nm, 약 20 nm 내지 약 120 nm, 약 20 nm 내지 약 110 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 150 nm, 약 30 nm 내지 약 140 nm, 약 30 nm 내지 약 130 nm, 약 30 nm 내지 약 120 nm, 약 30 nm 내지 약 110 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 35 nm 내지 약 150 nm, 약 35 nm 내지 약 140 nm, 약 35 nm 내지 약 130 nm, 약 35 nm 내지 약 120 nm, 약 35 nm 내지 약 110 nm, 또는 약 35 nm 내지 약 100 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 구형 연마 입자의 경우, 입자 크기는 입자의 직경이다. 비구형 연마 입자의 경우, 입자 크기는 그 입자를 포함하는 가장 작은 구체의 직경이다. 연마제의 입자 크기는 임의의 적합한 기술, 예를 들어, 레이저 산란 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 적합한 입자 크기 측정 장비는 예를 들어, 맬버른 인스트루먼트즈(Malvern Instruments)(영국 맬버른 소재)로부터 입수 가능하다.

[0015] 연마 입자는 바람직하게는 본 발명의 연마 조성물 중에서 콜로이드적으로 안정하다. 용어 콜로이드는 액체 캐리어(예를 들어, 물) 중의 입자의 현탁액을 말한다. 콜로이드 안정성은 시간의 흐름에 따른 현탁액의 유지를 말한다. 본 발명의 내용에서, 연마제는, 연마제를 100 mL 눈금 실린더에 넣고, 2시간 동안 교반하지 않고 유지시키는 경우, 눈금 실린더의 하부 50 mL 중의 입자의 농도([B], g/mL의 단위)와 눈금 실린더의 상부 50 mL 중의 입자의 농도([T], g/mL의 단위)간의 차이를 연마제 조성물 중의 초기 농도([C], g/mL의 단위)로 나눈 값이 0.5 이하이면(즉, $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$), 콜로이드적으로 안정하다고 간주된다. 보다 바람직하게는, $[B]-[T]/[C]$ 의 값은 0.3 이하이고, 가장 바람직하게는 0.1 이하이다.

[0016] 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 연마 입자를 포함할 수 있다. 본 발명의 연마 조성물이 너무 적은 연마제를 포함하면, 조성물은 충분한 제거율을 나타내지 않을 수 있다. 상반되게, 연마 조성물이 너무 많은 연마제를 포함하면, 연마 조성물은 바람직하지 않은 연마 성능을 나타낼 수 있고/있거나 비용 효과적이 아닐 수 있고/있거나 안정성이 부족할 수 있다. 연마 조성물은 약 10중량% 이하의 연마제, 예를 들어, 약 9중량% 이하, 약 8중량% 이하, 약 7중량% 이하, 약 6중량% 이하, 약 5중량% 이하, 약 4중량% 이하, 약 3중량% 이하, 약 2중량% 이하, 약 1.5중량% 이하, 약 1중량% 이하, 약 0.9중량% 이하, 약 0.8중량% 이하, 약 0.7중량% 이하, 약 0.6중량% 이하, 또는 약 0.5중량% 이하의 연마제를 포함할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가로, 연마 조성물은 약 0.05중량% 이상의 연마제, 예를 들어, 약 0.1중량% 이상, 약 0.2중량% 이상, 약 0.3중량% 이상, 약 0.4중량% 이상, 약 0.5중량% 이상, 또는 약 1중량% 이상의 연마제를 포함할 수 있다. 따라서, 연마 조성물은 상술한 중점 중 임의의 2 개에 의해서 경계가 정해지는 양의 연마제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마 조성물은 약 0.05중량% 내지 약 10중량%의 연마제, 예를 들어, 0.1중량% 내지 약 10중량%, 약 0.1중량% 내지 약 9중량%, 약 0.1중량% 내지 약 8중량%, 약 0.1중량% 내지 약 7중량%, 약 0.1중량% 내지 약 6중량%, 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 약 0.1중량% 내지 약 4중량%, 약 0.1중량% 내지 약 3중량%, 약 0.1중량% 내지 약 2중량%, 약 0.2중량% 내지 약 2중량%, 약 0.3중량% 내지 약 2중량%, 약 0.4중량% 내지 약 2중량%, 약 0.5중량% 내지 약 2중량%, 약 0.1중량% 내지 약 1.5중량%, 약 0.2중량% 내지 약 1.5중량%, 약 0.3중량% 내지 약 1.5중량%, 약 0.4중량% 내지 약 1.5중량%, 약 0.5중량% 내지 약 1.5중량%, 약 0.1중량% 내지 약 1중량%, 약 0.2중량% 내지 약 1중량%, 약 0.3중량% 내지 약 1중량%, 약 0.4중량% 내지 약 1중량%, 또는 약 0.5중량% 내지 약 1중량%의 연마제를 포함할 수 있다.

[0017] 연마 조성물은 화학식 $NR^1R^2R^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시헤테로사이클; 헤테로시클릴 알킬- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 헤테로사이클; 알킬치환된 헤테로사이클; 치환된-알킬치환된 헤테로사이클; N-아미노알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제를 포함한다.

[0018] 코발트 촉진제는 본 명세서에 언급된 화합물 부류로부터 선택된 임의의 적합한 코발트 촉진제일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 코발트 촉진제는 이미노디아세트산, 2-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 비신, 피콜린산, 디피콜린산, 히스티딘, [(2-아미노-2-옥소에틸)아미노]아세트산, 이미다졸, N-메틸이미다졸, 라이신, 또는 그들의 조합이다.

[0019] 코발트 촉진제는 임의의 적합한 농도로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 전형적으로, 코발트 촉진제는 약 5 mM 이상, 예를 들어, 약 10 mM 이상, 약 15 mM 이상, 약 20 mM 이상, 약 25 mM 이상, 약 30 mM 이상, 약 35 mM 이상, 약 40 mM 이상, 약 45 mM 이상, 또는 약 50 mM 이상의 농도로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가로, 코발트 촉진제는 약 100 mM 이하, 예를 들어, 약 95 mM 이하, 약 90 mM 이하, 약 85 mM 이

하, 약 80 mM 이하, 약 75 mM 이하, 약 70 mM 이하, 약 65 mM 이하, 또는 약 60 mM 이하의 농도로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 따라서, 코발트 촉진제는 상술한 종점 중 임의의 2 개에 의해서 경계가 정해지는 농도로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다. 예를 들어, 코발트 촉진제는 약 5 mM 내지 약 100 mM, 예를 들어, 약 5 mM 내지 약 90 mM, 약 5 mM 내지 약 80 mM, 약 5 mM 내지 약 70 mM, 약 5 mM 내지 약 60 mM, 약 10 mM 내지 약 100 mM, 약 10 mM 내지 약 90 mM, 약 10 mM 내지 약 80 mM, 약 10 mM 내지 약 70 mM, 약 10 mM 내지 약 60 mM, 약 20 mM 내지 약 100 mM, 약 20 mM 내지 약 90 mM, 약 20 mM 내지 약 80 mM, 약 20 mM 내지 약 70 mM, 또는 약 20 mM 내지 약 60 mM의 농도로 연마 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0020] 연마 조성물은 코발트 부식 억제제를 포함한다. 코발트 부식 억제제는 임의의 적합한 코발트 부식 억제제일 수 있다. 일 구현예에서, 코발트 부식 억제제는 음이온성 헤드기(anionic head group) 및 C₈-C₁₄ 지방족 테일기(aliphatic tail group), 예를 들어, C₈-C₁₄ 알킬 또는 C₈-C₁₄ 알케닐 테일기를 포함한다. 음이온성 헤드기는 임의의 적합한 음이온성 헤드기일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 코발트 부식 억제제는 화학식 R-CON(CH₃)CH₂COOH를 갖는 사르코신 유도체를 포함하고, 여기서 CON(CH₃)CH₂COOH는 헤드기를 형성하고, R은 테일기를 형성한다. R 기는 전형적으로 C₈-C₁₃ 지방족 기이고, C₈-C₁₃ 알킬 기 또는 C₈-C₁₃ 알케닐 기, 예를 들어, C₈ 알킬 기, C₉ 알킬 기, C₁₀ 알킬 기, C₁₁ 알킬 기, C₁₂ 알킬 기, C₁₃ 알킬 기, C₈ 알케닐 기, C₉ 알케닐 기, C₁₀ 알케닐 기, C₁₁ 알케닐 기, C₁₂ 알케닐 기, 또는 C₁₃ 알케닐 기일 수 있다. 코발트 부식 억제제가 사르코신 유도체인 바람직한 구현예에서, 테일기의 종래의 명칭은 탄소 카운팅 목적을 위해서 R 기가 부착된 카르보닐을 포함한다. 따라서, C₁₂ 사르코시네이트는 라우로일 사르코시네이트를 말한다. 테일기가 알케닐 기(여기서 이중 결합은 테일기의 말단에 존재하지 않음)인 경우, 알케닐 기는 E 구조 또는 Z 구조를 가질 수 있거나, E 이성질체와 Z 이성질체의 혼합물일 수 있다. 코발트 부식 억제제는 단일 화합물일 수 있거나, 음이온성 헤드기 및 C₈-C₂₀ 지방족 테일기를 갖는 2종 이상의 화합물의 혼합물일 수 있거나, C₇-C₁₉ 지방족 R 기를 갖는 본 명세서에 기술된 바와 같은 2종 이상의 사르코신 유도체의 혼합물일 수 있되, 단 화합물의 약 75중량% 이상(예를 들어, 약 80중량% 이상, 약 85중량% 이상, 약 90중량% 이상, 또는 약 95중량% 이상)은 음이온성 헤드기 및 C₈-C₁₄ 지방족 테일기를 포함하거나, C₈-C₁₃ 지방족 R 기를 갖는 사르코신 유도체이다.

[0021] 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다. 연마 조성물은 약 1 ppm 이상의 코발트 부식 억제제, 예를 들어, 약 5 ppm 이상, 약 10 ppm 이상, 약 20 ppm 이상, 약 30 ppm 이상, 약 40 ppm 이상, 또는 약 50 ppm 이상의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가로, 연마 조성물은 약 1000 ppm 이하의 코발트 부식 억제제, 예를 들어, 약 900 ppm 이하, 약 800 ppm 이하, 약 700 ppm 이하, 약 600 ppm 이하, 약 500 ppm 이하, 약 400 ppm 이하, 약 300 ppm 이하, 또는 약 200 ppm 이하의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다. 따라서, 연마 조성물은 상술한 종점 중 임의의 2 개에 의해서 경계가 정해지는 양의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마 조성물은 약 1 ppm 내지 약 1000 ppm의 코발트 부식 억제제, 약 10 ppm 내지 약 900 ppm, 약 10 ppm 내지 약 800 ppm, 약 10 ppm 내지 약 700 ppm, 약 10 ppm 내지 약 600 ppm, 약 10 ppm 내지 약 500 ppm, 약 10 ppm 내지 약 400 ppm, 약 20 ppm 내지 약 300 ppm, 약 30 ppm 내지 약 200 ppm, 약 30 ppm 내지 약 150 ppm, 약 30 ppm 내지 약 100 ppm, 또는 약 50 ppm 내지 약 100 ppm의 코발트 부식 억제제를 포함할 수 있다.

[0022] 연마 조성물의 pH에 따라서, 상술한 사르코신 유도체는 염(예를 들어, 금속 염, 암모늄 염 등), 산 또는 산과 그의 염의 혼합물의 형태로 존재할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 사르코신 유도체의 산 또는 그의 염 형태 또는 이들의 혼합물은 연마 조성물의 제조 시에 사용하기에 적합하다.

[0023] 연마 조성물은 전이 금속을 산화시키는 산화제를 포함한다. 바람직하게는, 산화제는 코발트를 산화시킨다. 산화제는 연마 조성물의 pH에서 코발트를 산화시키기에 충분한 정도의 산화 전위를 갖는 임의의 적합한 산화제일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 산화제는 과산화수소이다.

[0024] 연마 조성물은 임의의 적합한 양의 산화제를 포함할 수 있다. 연마 조성물은 바람직하게는 약 10중량% 이하(예를 들어, 약 8중량% 이하, 약 6중량% 이하, 약 4중량% 이하, 약 2중량% 이하, 약 1중량% 이하, 또는 약 0.5중량% 이하)의 과산화수소를 포함한다.

[0025] 연마 조성물은 임의의 적합한 pH를 가질 수 있다. 전형적으로, 연마 조성물은 약 3 이상, 예를 들어, 약 3.5 이상, 약 4 이상, 약 4.5 이상, 약 5 이상, 약 5.5 이상, 약 6 이상, 약 6.5 이상, 또는 약 7 이상의 pH를 가질

수 있다. 대안적으로, 또는 추가로, 연마 조성물은 약 8.5 이하, 예를 들어, 약 8.4 이하, 약 8.3 이하, 약 8.2 이하, 약 8.1 이하, 또는 약 8 이하의 pH를 가질 수 있다. 따라서, 연마 조성물은 연마 조성물에 대해서 언급된 상기 종점 중 임의의 2개에 의해서 경계가 정해지는 pH를 가질 수 있다. 예를 들어 연마 조성물은 약 3 내지 약 8.5, 예를 들어, 약 3.5 내지 약 8.5, 약 4 내지 약 8.5, 약 4.5 내지 약 8.5, 약 5 내지 약 8.5, 약 5.5 내지 약 8.5, 약 6 내지 약 8.5, 약 6.5 내지 약 8.5, 약 6.5 내지 약 8.4, 약 6.5 내지 약 8.3, 약 6.5 내지 약 8.2, 약 6.5 내지 약 8.1, 또는 약 6.5 내지 약 8의 pH를 가질 수 있다.

[0026] 연마 조성물의 pH는 임의의 적합한 산 또는 염기를 사용하여 조정될 수 있다. 적합한 산의 비제한적인 예는 질산, 황산, 인산, 및 유기산, 예컨대 아세트산을 포함한다. 적합한 염기의 비제한적인 예는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 및 수산화암모늄을 포함한다.

[0027] 화학적 기계적 연마 조성물은 1종 이상의 첨가제를 임의적으로 추가로 포함한다. 예시적인 첨가제는 컨디셔너, 산(예를 들어, 술폰산), 착화제(예를 들어, 음이온성 중합체 착화제), 킬레이팅제, 살생물제, 스케일 억제제, 분산제 등을 포함한다.

[0028] 존재하는 경우에, 살생물제는 임의의 적합한 살생물제일 수 있고, 임의의 적합한 양으로 연마 조성물 내에 존재할 수 있다. 적합한 살생물제는 이소티아졸리논 살생물제이다. 연마 조성물 중의 살생물제의 양은 전형적으로 약 1 내지 약 50 ppm, 바람직하게는 약 10 내지 약 40 ppm, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 30 ppm이다.

[0029] 연마 조성물은 임의의 적합한 기술에 의해서 제조될 수 있으며, 그 기술 중 다수는 관련 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 연마 조성물은 배치식 공정 또는 연속식 공정으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 연마 조성물은 그의 구성 성분을 임의의 순서로 조합함으로써 제조될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 용어 "구성 성분"은 개별 성분(예를 들어, 연마제, 코발트 촉진제, 코발트 부식 억제제, 산화제, 임의적인 pH 조정제 등), 뿐만 아니라 성분(예를 들어, 연마제, 코발트 촉진제, 코발트 부식 억제제, 산화제, 임의적인 pH 조정제 등)의 임의의 조합을 포함한다.

[0030] 예를 들어, 연마제를 물 중에 분산시킬 수 있다. 이어서, 코발트 촉진제 및 코발트 부식 억제제를 첨가하고, 구성 성분을 연마 조성물 중에 혼입할 수 있는 임의의 방법에 의해서 혼합할 수 있다. 산화제를 연마 조성물의 제조 동안 임의의 시기에 첨가할 수 있다. 1종 이상의 구성 성분, 예컨대 산화제를 사용 직전에(예를 들어, 사용하기 전 약 1분 내에, 또는 사용하기 전 약 1시간 내에, 또는 사용하기 전 약 7일 내에, 또는 사용하기 전 약 14일 내에) 연마 조성물에 첨가하여, 연마 조성물을 사용하기 전에 제조할 수 있다. 연마 조성물은 또한 연마 작업 동안 기재의 표면에서 구성 성분을 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[0031] 연마 조성물은 연마제, 코발트 촉진제, 코발트 부식 억제제, 산화제, 임의적인 pH 조정제, 및 물을 포함하는 1-패키지 시스템으로서 공급될 수 있다. 대안적으로, 연마제는 제1 용기 내에서 물 중의 분산액으로서 공급될 수 있고, 코발트 촉진제, 코발트 부식 억제제, 산화제, 및 임의적인 pH 조정제는 제2 용기 내에서 건조 형태로 또는 용액 또는 물 중의 분산액으로서 공급될 수 있다. 산화제는 바람직하게는 연마 조성물의 다른 구성 성분과 별개로 공급되고, 예를 들어, 최종 사용자에게 의해서, 사용 직전에(예를 들어, 사용하기 2주일 이하 전에, 사용하기 1주일 이하 전에, 사용하기 1일 이하 전에, 사용하기 1시간 이하 전에, 사용하기 10분 이하 전에, 또는 사용하기 1분 이하 전에) 연마 조성물의 다른 구성 성분과 조합된다. 제1 용기 또는 제2 용기 내의 구성 성분은 건조 형태로 존재할 수 있지만, 나머지 용기 내의 구성 성분은 수성 분산액의 형태로 존재할 수 있다. 더욱이, 제1 용기 내의 구성 성분 및 제2 용기 내의 구성 성분은 상이한 pH 값을 갖거나, 대안적으로는 실질적으로 유사하거나 심지어는 동일한 pH 값을 갖는 것이 적합하다. 다른 2개의 용기 또는 3개 이상의 용기, 연마 조성물의 구성 성분의 조합은 관련 기술 분야의 당업자의 지식 범위 내이다.

[0032] 본 발명의 연마 조성물은 또한 사용 전에 적절한 양의 물로 희석하고자 하는 농축물로서 제공될 수 있다. 이러한 구현예에서, 연마 조성물 농축물은 산화제와 함께 또는 산화제 없이, 연마제, 코발트 촉진제, 코발트 부식 억제제, 및 임의적인 pH 조정제를, 농축물을 적절한 양의 물로 희석하고, 아직 적절한 양으로 존재하지 않는 경우에는 산화제로 희석한 후, 연마 조성물의 각각의 구성 성분이 연마 조성물 중에 각각의 구성 성분에게 상기에 언급된 적절한 범위 내의 양으로 존재하도록 하는 양으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 연마제, 코발트 촉진제, 코발트 부식 억제제, 및 임의적인 pH 조정제는 각각 각각의 구성 성분에게 상기에 언급된 농도보다 약 2배(예를 들어, 약 3배, 약 4배, 또는 약 5배) 더 큰 양의 농도로 존재할 수 있어서, 농축물이 적합한 양의 산화제와 함께, 동일한 부피(예를 들어, 각각 2배 부피의 물, 3배 부피의 물, 또는 4배 부피의 물)로 희석되는 경우, 각각의 구성 성분은 각각의 구성 성분에게 상기에 언급된 범위 내의 양으로 연마 조성물 중에 존재할 것이다. 추가로, 관련 기술 분야의 당업자가 이해할 바와 같이, 다른 구성 성분이 농축물 중에 적어도 부

본적으로 또는 완전히 용해되는 것을 보장하기 위해서 농축물은 최종 연마 조성물 중에 존재하는 적절한 비율의 물을 함유할 수 있다.

[0033] 본 발명은 또한 (i) 기재를 연마 패드 및 본 명세서에 기술된 바와 같은 화학적 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계, (ii) 연마 패드와 기재 사이에 화학적 기계적 연마 조성물을 두고서 연마 패드를 기재에 대해서 움직이는 단계, 및 (iii) 기제의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계를 포함하는, 기재를 화학적으로 기계적으로 연마하는 방법을 제공한다.

[0034] 본 발명의 방법을 사용하여 연마될 기재는 임의의 적합한 기재, 특히 코발트를 함유하는 기재일 수 있다. 바람직한 기재는 적어도 하나의 층, 특히 연마를 위해서 노출되는 층을 포함하는데, 이러한 층은 코발트를 포함하거나, 코발트로 본질적으로 이루어지거나, 코발트로 이루어져서, 코발트의 적어도 일부를 마모시켜(즉, 제거하여) 기재를 연마한다. 특히 적합한 기재는 반도체 산업에서 사용되는 웨이퍼를 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 웨이퍼는 전형적으로 예를 들어, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 복합물, 금속 합금, 저 유전율 유전체 재료(low dielectric material), 또는 그들의 조합을 포함하거나, 그들로 이루어진다. 본 발명의 방법은 또한 가스 터빈 및 제트 항공기 엔진을 위한 터빈 날개, 교정 임플란트(orthopedic implant), 인공 기관 부품, 예컨대 전고관절 대체재 및 슬관절 대체재, 치과 보철재, 고속 강철 드릴 비트, 및 영구 자석에서 유용한 코발트 및 코발트 합금을 포함하는 기재를 연마하는 데 유용하다.

[0035] 본 발명의 연마 방법은 화학적 기계적 연마(CMP) 장치와 함께 사용하기에 특히 적합하다. 전형적으로, 장치는 사용 시에, 움직여서, 궤도 움직임, 선형 움직임 또는 원형 움직임으로부터 유발된 속도를 갖는 플레튼, 플레튼과 접촉하고, 움직이는 경우 플레튼과 함께 움직이는 연마 패드, 및 연마 패드의 표면에 접촉하여, 그것에 대해서 움직임으로써 연마될 기재를 고정시키는 캐리어를 포함한다. 기제의 연마는 기재를 연마 패드 및 본 발명의 연마 조성물과 접촉하게 놓고, 이어서 연마 패드를 기재에 대해서 움직여서 기제의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마함으로써 수행된다.

[0036] 기제는 임의의 적합한 연마 패드(예를 들어, 연마 표면)와 함께 화학적 기계적 연마 조성물로 평탄화되거나 연마될 수 있다. 적합한 연마 패드는 예를 들어, 제직물 연마 패드 및 부직포 연마 패드를 포함한다. 더욱이, 적합한 연마 패드는 밀도, 경도, 두께, 압축성, 압축 후 복귀 능력, 및 압축 계수(compression modulus)가 다양한 임의의 적합한 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 중합체는 예를 들어, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 나일론, 플루오로카본, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리이소시아누레이트, 그들의 코폴머 생성물, 및 그들의 혼합물을 포함한다.

[0037] 바람직하게는, CMP 장치는 동일계(*in situ*) 연마 종점 검출 시스템을 추가로 포함하는데, 이들 중 다수는 관련 기술 분야에 공지되어 있다. 작업편의 표면으로부터 반사된 광 또는 다른 방사선을 분석함으로써 연마 공정을 확인하고 모니터링하기 위한 기술은 관련 기술 분야에 공지되어 있다. 그러한 방법은 예를 들어, 미국 특허 제 5,196,353호, 미국 특허 제 5,433,651호, 미국 특허 제 5,609,511호, 미국 특허 제 5,643,046호, 미국 특허 제 5,658,183호, 미국 특허 제 5,730,642호, 미국 특허 제 5,838,447호, 미국 특허 제 5,872,633호, 미국 특허 제 5,893,796호, 미국 특허 제 5,949,927호, 및 미국 특허 제 5,964,643호에 기술되어 있다. 바람직하게는, 연마될 작업편에 대해서 연마 공정의 진행을 확인하거나 모니터링하는 것은 연마 종점을 결정하는 것, 즉 특정 작업편에 관련하여 연마 공정을 종결할 시기를 결정하는 것을 가능하게 한다.

[0038] 화학적 기계적 연마 공정은 다수의 방식으로, 예컨대 기제의 제거율, 파임 및 침식 측면에서 특성화될 수 있다.

[0039] 기제의 제거율은 임의의 적합한 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 기제의 제거율을 측정하기에 적합한 기술의 예는 본 발명의 연마 방법을 사용하기 전 및 후에 기제를 칭량하여 단위 연마 시간 당 제거된 기제의 양을 측정하는 것을 포함하는데, 이것은 단위 연마 시간 당 제거된 기제의 두께에 관련하여 제거율과 상관관계가 있을 수 있고, 또한 본 발명의 연마 방법을 사용하기 전 및 후에 기제의 두께를 측정하여 단위 연마 시간 당 기제의 제거율을 직접 측정하는 것을 포함한다.

[0040] 임의의 특정 이론에 얽매이고자 함은 아니지만, 3 내지 8.5의 pH 범위에서, 코발트 표면은 얇은 산화물-수산화물 층으로 구성된다고 여겨진다. Co^{2+} 표면은 가수분해되어 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 형성할 수 있고, 이것은 하기 화학식과 같이 코발트 양이온 및 히드록시드 음이온으로 해리할 수 있는 약 염기이다.

- [0041] $\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
- [0042] 효과적인 코발트 촉진제는 Co^{2+} 를 킬레이팅하고, 또한 형성된 히드록시드를 효과적으로 중화시켜서, 부동태화된 코발트 표면을 형성하면서 동시에 pH를 증가시키지 않는다고 여겨진다. 아민 관능기를 포함하는 촉진제는 하기 화학식과 같이 코발트와 반응할 수 있다.
- [0043] $\text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- + 2 \text{RNH} \rightarrow \text{Co}(\text{RN})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- [0044] 따라서, 아미노함유 촉진제는 Co^{2+} 를 킬레이팅하거나 달리 배위할 수 있고, 또한 형성된 히드록시드를 효과적으로 중화시킬 수 있다.
- [0045] 또한, 3 내지 8.5의 pH 범위에서, 코발트 표면은 양으로 하전되어 있다고 생각된다. 음이온성 헤드기 및 지방족 테일기를 포함하는 부식 억제제는 정전기 인력을 통해서 코발트 표면에 모인다고 여겨진다. 이러한 특별한 구현예에서, 코발트 표면에서 코발트 부식 억제제와 경쟁하고, 따라서 코발트 제거율을 증가시키는 것을 가능하게 하기 위해서, 효과적인 코발트 촉진제는 연마 조성물의 pH에서 음성인 순 전하를 갖는다.
- [0046] 본 발명은 하기 구현예에 의해서 예시된다.
- [0047] 1. 화학적 기계적 연마 조성물로서,
- [0048] (a) 연마 입자,
- [0049] (b) 화학식 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 수소, 카르복시알킬, 치환된 카르복시알킬, 히드록시알킬, 치환된 히드록시알킬 및 아미노카르보닐알킬로부터 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 것도 수소가 아니거나, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 하나는 수소임)을 갖는 화합물; 디카르복시테레프탈산; 디카르복시테레프탈산- α -아미노산; N-(아미도알킬)아미노산; 비치환된 테레프탈산; 알킬치환된 테레프탈산; 치환된-알킬치환된 테레프탈산; N-아미도알킬- α -아미노산; 및 그들의 조합으로부터 선택된 코발트 촉진제,
- [0050] (c) 코발트 부식 억제제,
- [0051] (d) 코발트를 산화시키는 산화제, 및
- [0052] (e) 물
- [0053] 을 포함하며, 약 3 내지 약 8.5의 pH를 갖는 화학적 기계적 연마 조성물.
- [0054] 2. 구현예 1에 있어서, 약 0.1중량% 내지 약 2중량%의 연마 입자를 포함하는 연마 조성물.
- [0055] 3. 구현예 1 또는 구현예 2에 있어서, 코발트 촉진제가 이미노디아세트산, 피콜린산, 디피콜린산, 비신, [(2-아미노-2-옥소에틸)아미노]아세트산, 라이신, 이미다졸, 히스티딘, 2-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 및 그들의 조합으로부터 선택되는 연마 조성물.
- [0056] 4. 구현예 1 내지 구현예 3 중 어느 하나에 있어서, 코발트 촉진제가 약 5 mM 내지 약 100 mM의 농도로 연마 조성물 중에 존재하는 연마 조성물.
- [0057] 5. 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 하나에 있어서, 코발트 부식 억제제가 음이온성 헤드기 및 $\text{C}_8\text{-C}_{14}$ 지방족 테일기를 포함하는 연마 조성물.
- [0058] 6. 구현예 1에 있어서, 코발트 부식 억제제가 화학식 $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 를 갖고, 여기서 R은 $\text{C}_8\text{-C}_{13}$ 지방족 기인 연마 조성물.
- [0059] 7. 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 하나에 있어서, 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm의 코발트 부식 억제제를 포함하는 연마 조성물.
- [0060] 8. 구현예 1 내지 구현예 7 중 어느 하나에 있어서, 산화제가 과산화수소인 연마 조성물.
- [0061] 9. 구현예 1 내지 구현예 8 중 어느 하나에 있어서, 약 7 내지 약 8의 pH를 갖는 연마 조성물.
- [0062] 10. 기재를 화학적으로 기계적으로 연마하는 방법으로서,

- [0063] (i) 기재를 연마 패드 및 구현에 1 내지 구현에 9 중 어느 하나의 화학적 기계적 연마 조성물과 접촉시키는 단계,
- [0064] (ii) 연마 패드 및 화학적 기계적 연마 조성물을 기재에 대해서 움직이는 단계, 및
- [0065] (iii) 기재의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 단계를 포함하는, 기재를 화학적으로 기계적으로 연마하는 방법.
- [0066] 11. 구현에 10에 있어서, 기제가 코발트를 포함하고, 코발트의 적어도 일부를 마모시켜 기재를 연마하는 방법.
- [0067] 12. 구현에 10 또는 구현에 11에 있어서, 기제가 반도체 장치를 포함하는 방법.
- [0068] 다음의 실시예는 본 발명을 더 예시하지만, 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0069] 실시예 1
- [0070] 본 실시예는 코발트 부식 억제제를 갖지 않고 코발트 촉진제를 포함하는 연마 조성물이 나타내는 코발트 제거율을 보여준다. 코발트의 블랭킷(blanket) 층을 포함하는 별개의 기재를 연마 조성물 1A 내지 연마 조성물 1V로 연마하였다. 연마 조성물 1A 내지 연마 조성물 1S는 본 발명의 연마 조성물이다. 연마 조성물 1T 내지 연마 조성물 1V는 비교예 연마 조성물이다. 연마 조성물 전부는 70 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카(푸소 케미컬 코.(Fuso Chemical Co.)(일본 소재)로부터 입수된 실리카) 0.5중량%, 5 내지 7의 pH에서 과산화수소 1중량% 및 대략 40 mM 농도의 촉진제를 함유하였다. 촉진제를 하기 표 1에 기재하였다. 연마 이후에, 코발트 제거율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 글리신을 함유한 연마 조성물 1R에 대해서 관찰된 제거율에 대해서 상대적인 제거율을 계산하였다.

【표 1】

연마 조성물	촉진제	최대 Co 제거율 (Å/min)	상대적인 제거율
1A	트리에탄올아민	4167	4.0
1B	비신	4149	4.0
1C	[(2-아미노-2-옥소에틸)아미노]아세트산	3439	3.3
1D	2-아미노-2-옥소에틸글리신	3436	3.3
1E	니트릴로트리아세트산	2892	2.8
1F	N-메틸이미다졸	3429	3.3
1G	ADA	2872	2.8
1H	피콜린산	2781	2.7
1I	이미노디아세트산	2568	2.5
1J	DL-라이신	2430	2.4
1K	디피콜린산	2419	2.4
1L	아트기닌	2049	2.0
1M	DL-세틴	2019	2.0
1N	이미다졸	2007	2.0
1O	HEPES	206	1.9
1P	히스티딘	2000	1.9
1Q	비스 트리스	1948	1.9
1R	글리신	1029	1.0
1S	알라닌	823	0.8
1T	타르타르산	740	0.7

- [0071]
- [0072] 상기 표 1에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 40 mM의 촉진제를 함유한 본 발명의 연마 조성물 1A 내지 본 발명의 연마 조성물 1Q는, 글리신을 함유한 비교예 연마 조성물 1R보다 대략 1.9배 내지 4.0배 더 큰 코발트 제거율을 나타내었다.
- [0073] 실시예 2
- [0074] 본 실시예는 코발트 부식 억제제와 함께 코발트 촉진제를 포함하는 연마 조성물 및 코발트 부식 억제제 없이 코

발트 촉진제를 포함하는 연마 조성물이 나타내는 코발트 제거율을 보여준다.

[0075] 코발트 블랭킷 층을 포함하는 16개의 유사한 기재를 16종의 상이한 연마 조성물로 한 면을 별개로 연마하였다. 연마 조성물 각각은 1중량%의 습식-공정 실리카 및 1중량%의 과산화수소를 포함하였다. 개별 연마 조성물은 코발트 촉진제로서 비신, HEPES((4-(2-히드록시에틸)-1-피페라진에탄술포산)), 에탄올아민, N-메틸이미다졸, 트리에탄올아민, 니트릴로트리아세트산, 디피콜린산, 또는 이미노디아세트산을 추가로 함유하였고, 코발트 부식 억제제를 함유하지 않거나, 75 ppm의 N-코코일 사르코신(즉, 코발트 부식 억제제)을 함유하였다.

[0076] 연마 이후에, 각각의 기재에 대해서 코발트 제거율을 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 기재한다. 하기 표 2는 코발트 부식 억제제가 존재하지 않는 것의 제거율과 비교하여 코발트 부식 억제제가 존재할 경우 관찰되는 제거율의 % 변화율, 뿐만 아니라 언급된 pH에서 코발트 부식 억제제의 순 전하를 추가로 기재한다.

【표 2】

촉진제	Co RR (A/min) (억제제 없음)	Co RR (A/min) (억제제 있음)	pH	% 변화율	pH에서의 순 전하
비신	2704	20	6.0	-99	0
HEPES	2007	40	5.0	-98	0
에탄올아민	1249	138	6.0	-89	+1
N-메틸이미다졸	3429	290	6.5	-92	+0.67
트리에탄올아민	3260	578	6.0	-82	+1
니트릴로트리아세트산	1921	1403	6.0	-27	-2.72
디피콜린산	2419	2108	6.0	-13	-2
이미노디아세트산	2568	2638	6.0	+3	-1

[0077]

[0078] 상기 표 2에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 연마 조성물의 pH에서 음성인 순 전하를 갖는 코발트 촉진제가 존재하는 연마 조성물은 대략 -27%의 감소에서 대략 +3%의 약간 증가 범위의 코발트 제거율을 나타내었다. 연마 조성물의 pH에서 중성이거나 또는 양성인 순 전하를 갖는 코발트 촉진제가 존재하는 연마 조성물은 대략 -82%의 감소에서 대략 -99%의 감소 범위의 실질적으로 감소된 코발트 제거율을 나타내었다.

[0079] 실시예 3

[0080] 본 실시예는 본 발명의 구현예에 따라서, 코발트 촉진제로서 이미노디아세트산을 포함하는 연마 조성물이 나타내는 코발트 제거율을 보여준다.

[0081] 코발트 블랭킷 층을 포함하는 5개의 상이한 기재를 5종의 상이한 연마 조성물, 즉 연마 조성물 3A 내지 연마 조성물 3E로 한 면을 별개로 연마하였다. 연마 조성물 전부는 70 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카 또는 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카(모두 푸소 케미컬 코.(일본 소재)로부터 입수하였음) 2 중량% 및 7 내지 8의 pH에서 과산화수소 1중량%를 함유하였다. 연마 조성물 3A(본 발명)는 41 mM 농도의 이미노디아세트산 및 70 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 3B(본 발명)는 41 mM 농도의 이미노디아세트산 및 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 3C(본 발명)는 100 mM 농도의 이미노디아세트산 및 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 3D(비교예)는 41 mM 농도의 글리신 및 70 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카를 추가로 함유하였다. 연마 조성물 3E(비교예)는 100 mM 농도의 글리신 및 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는 습식-공정 실리카를 추가로 함유하였다.

[0082] 연마 이후에, 각각의 기재에 대해서 코발트 제거율을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 기재한다.

【표 3】

연마 조성물	첨가제(농도, mM)	실리카 평균 입자 크기	Co RR(Å/min)
3A(본 발명)	이미노디아세트산(41 mM)	70 nm	3300
3B(본 발명)	이미노디아세트산(41 mM)	100 nm	3500
3C(본 발명)	이미노디아세트산(100 mM)	100 nm	3100
3D(비교예)	글리신(41 mM)	70 nm	1600
3E(비교예)	글리신(100 mM)	100 nm	1550

[0083]

[0084] 상기 표 3에 기재된 결과로부터 명백한 바와 같이, 이미노디아세트산을 함유한 본 발명의 연마 조성물 3A 내지 본 발명의 연마 조성물 3C는 글리신을 함유한 비교예 연마 조성물 3D 및 비교예 연마 조성물 3E보다 대략 1.93 배 내지 2.26배 더 높은 코발트 제거율을 나타내었다.

[0085] 본 명세서에서 인용된 간행물, 특허 출원 및 특허를 포함하는 모든 참조문헌은 각각의 문헌이 참조로서 인용되 게 개별적으로 그리고 구체적으로 나타내어지며 본 명세서에서 그 전체 내용이 기재되어 있는 것과 같은 동일한 정도로 참조로서 인용된다.

[0086] 본 발명을 기술하는 맥락에서(특히, 이하의 청구범위의 문맥에서), 명사의 단수형, "적어도 하나" 및 그와 유사한 지시체는 본 명세서에서 달리 지시되거나 명확히 모순되지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 하나 이상의 아이템의 목록에 이어지는 용어 "적어도 하나"(예를 들어, "A 및 B 중 적어도 하나")의 사용은 본 명세서에서 달리 언급되지 않거나 내용이 명백하게 모순되지 않는 한, 열거된 아이템 으로부터 선택된 하나의 아이템(A 또는 B) 또는 열거된 아이템 중 둘 이상의 임의의 조합(A 및 B)을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 용어 "포함하는", "갖는", 및 "함유하는"은 다른 언급이 없는 한 그 끝이 개방된 용어 (즉, "포함하지만, 이에 국한되지 않는"을 의미 함)로 해석되어야 한다. 본 명세서에서 값의 범위를 열거한 것 은 단지 본 명세서에서 달리 지시되지 않는 한, 해당 범위 내에 있는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 약 식 방법으로 작용하도록 의도되며, 각각의 개별 값은 본 명세서에서 개별적으로 인용된 것과 같이 본 명세서에 통합된다. 본 명세서에서 기술된 모든 방법은 본 명세서에서 달리 지시되지 않는 한, 또는 문맥이 명백하게 부 인하지 않는 이상, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본 명세서에서 제공된 모든 및 임의의 실시예 또는 예시적인 언어(예를 들어서, "예컨대" 또는 "예를 들어")의 사용은 달리 명시되지 않는 한 단지 본 발명을 더 잘 예시하도록 의도되었으며 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 본 명세서 내의 어떠한 언어도 청구항에서 청구되지 않은 요소를 본 발명의 실행에 있어서 필수적인 것으로 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0087] 본 발명의 바람직한 구현예들이 본 발명을 수행하기 위해 본 발명자들에게 공지된 최선의 양태를 포함 하여, 본 명세서에서 기술되었다. 상기 바람직한 구현예의 변형은 상기 설명을 읽음으로써 당업자에게 명백해질 수 있다. 본 발명자는 당업자가 그러한 변형을 적절하게 사용하기를 기대하며, 본 발명자는 본 발명이 본 명세 서에 구체적으로 기재된 것과 다르게 실시될 것을 의도한다. 따라서, 본 발명은 관련 법률이 허용하는 바에 따 라 본 명세서에 첨부된 청구 범위에 기재된 청구 대상의 모든 변형 및 균등물을 포함한다. 또한, 본 명세서에서 달리 지시되지 않는 한, 또는 달리는 문맥에 의해 명확하게 모순되지 않는 한, 모든 가능한 변형예에서의 상기 기술된 요소들의 임의의 조합은 본 발명에 의해서 포함된다.